

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 67/00

B01D 69/12 B01D 53/22

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01144974.8

[43] 公开日 2002 年 8 月 14 日

[11] 公开号 CN 1363414A

[22] 申请日 2001.12.26 [21] 申请号 01144974.8

[71] 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

[72] 发明人 王志 王世昌 吕强

董传明 任延 李凭力

[74] 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所

代理人 李素兰

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜的制备方法。该方法以聚砜、聚丙烯腈、聚醚砜的中空膜或平板膜为基膜，主要通过在浸涂液中浸渍、交联、干燥、水洗步骤制备 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜，其特征在于：浸涂液采用重量浓度为 0.1 ~ 5% 的聚乙烯胺溶液，连续或间隔浸渍时间为 5 ~ 60min；交联剂采用重量浓度为 5 ~ 50% 的戊二醛溶液以及浓度为 0.05 ~ 1 mol/l 的硫酸或盐酸溶液，交联时间分别为 5 ~ 40min 和 5 ~ 30min。本发明方法易于操作，成本低，制得的复合膜接近分离层材料的本征分离和渗透性能，且不须制备密封层或过渡层，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能为：α<sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub> > 50, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> > 30GPU。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

01·12·26

## 权 利 要 求 书

- 
1. 一种 CO<sub>2</sub>气体分离复合膜的制备方法，该方法以聚砜、聚丙烯腈、聚醚砜的中空膜或平板膜为基膜，主要通过在浸涂液中浸渍，交联，干燥，水洗步骤制备 CO<sub>2</sub>气体分离复合膜，其特征在于：浸涂液采用重量浓度为 0.1-5%的聚乙烯胺溶液，连续或间隔浸渍时间为 5-60min；交联剂采用重量浓度为 5-50%的戊二醛溶液以及浓度为 0.05-1mol/l 的硫酸或盐酸溶液，交联时间分别为 5-40min 和 5-30min。
  2. 根据权利要求 1 所述的 CO<sub>2</sub>气体分离复合膜的制备方法，其特征在于：聚乙烯胺溶液的优选重量浓度为 0.4-2%；戊二醛溶液的优选重量浓度为 25-50%；酸溶液的优选浓度为 0.1-0.4mol/l。

01·12·26

## 说 明 书

---

### CO<sub>2</sub>气体分离复合膜的制备方法

#### 技术领域

本发明属于气体分离复合膜的制备技术，确切地说本发明属于 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜的制备技术。

#### 背景技术

非对称膜和复合膜被广泛地应用于气体分离工艺中。尽管制备具有超薄无缺陷表层的非对称膜的工艺已被业内人士所熟知，如美国专利 4902422 和 4772392 所提到的制备方法。但是，制备性能优良的非对称膜是非常困难的，薄的表面分离层通常会因产生裂纹、针孔等缺陷，而降低膜的分离性能。复合膜是在多孔的基膜上附着一层薄的致密表层（分离层），基膜也可以采用上述非对称膜，通常分离层和基膜的材料不相同，膜的分离性能由分离层决定。这个特点决定了复合膜具有许多非对称膜所不具备的优点，如耐压性、抗污染性等。在中国专利 94110113 中，黄向阳等人公开了一种在中空纤维膜内施加真空，浸涂涂层液的方法；Cabasso 等人在美国专利 4702922 中公开了一种在多孔载体层上形成交联的聚硅氧烷过渡层和在过渡层上覆盖一气体分离层而制得多层气体分离膜的方法；Bikson 等人在美国专利 5356459 中公开了纤维外制备双层膜，内层为气体分离层和外层为不完全密封层的一步涂层法；其它类似实例可参见美国专利 4713292 和 5354469 等。目前制备的复合膜通常包括三层：基膜/分离层/密封层或基膜/过渡层/分离层，密封层和过渡层多为采用具有高弹性的硅氧烷，有些复合膜的分离层也是采用改性的硅氧烷材料。

制备复合膜有浸涂、界面聚合、等离子聚合和原位聚合等方法。实际上，应用最多的是浸涂法，该方法将基膜（中空纤维或平板膜）浸入含有聚合物、预聚物或单体的涂膜液中，在基膜上附着一层溶液，然后进行交联，而制成复合膜。

01·12·26

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜的制备方法。该方法易于操作，成本低，制得的复合膜接近分离层材料的本征分离和渗透性能，且不须制备密封层或过渡层。

本发明是通过下述技术方案加以实现的：以聚砜、聚丙烯腈、聚醚砜的中空膜或平板膜为基膜，采用浸涂法，主要通过在浸涂液中浸渍，交联，干燥，水洗步骤制备 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜的方法。其特征在于：浸涂液采用浓度为 0.1~5% (wt%) 的聚乙烯胺溶液，连续或间隔浸渍时间为 5~60min；交联剂采用浓度为 5~50% (wt%) 的戊二醛溶液以及浓度为 0.05~1mol/l 的硫酸或盐酸溶液，交联时间分别为 5~40min 和 5~30min。

上述聚乙烯胺溶液的优选浓度为 0.4~2% (wt%)；戊二醛溶液的优选浓度为 25~50% (wt%)；酸溶液的优选浓度为 0.1~0.4mol/l。

本发明方法易于操作，成本低，制得的复合膜接近分离层材料的本征分离和渗透性能，且不须制备密封层或过渡层，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能为： $a_{CO_2/CH_4} > 50$ ， $P_{CO_2} > 30GPU$ 。

## 具体实施方式

### 例 1

采用聚砜中空纤维膜作为基膜，取 5 根 20cm 长的中空纤维做成一个组件，具体操作步骤为：将五根中空纤维固定到自制的固定盘上，然后，将带有中空纤维的固定盘浸入浓度为 1% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 20min 后，在空气中凉干 10~24 小时；再次将固定盘浸入浓度为 1% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 30min 后，在空气中凉干 10~24 小时；将固定盘浸入浓度为 50% (wt%) 的戊二醛溶液中，浸渍 20min 后，再浸入浓度为 0.1mol/l 的硫酸溶液中，浸渍 15min 后，在空气中凉干 10~48 小时；用水冲洗后，制得 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜，进行性能测试，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能如下：CO<sub>2</sub> 的渗透速率为  $4.1 \times 10^{-5} cm^3$  (STP) / (cm<sup>2</sup> • sec • cmHg)，选择系数  $a_{CO_2/CH_4} = 70$ 。

### 比较例

采用聚砜中空纤维膜作为基膜，取 5 根 20cm 长的中空纤维做成一个组件，具体操作

01·12·26

步骤为：将五根中空纤维固定到自制的固定盘上，然后，将带有中空纤维的固定盘浸入浓度为 1% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 20min 后，在空气中凉干 10-24 小时；再次将固定盘浸入浓度为 1% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 30min 后，在空气中凉干 10-24 小时；用水冲洗后，制得 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜，进行性能测试，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能如下：CO<sub>2</sub> 的渗透速率为  $5.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg)}$ ，选择系数  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=35$ 。

### 例 2

采用聚砜中空纤维膜作为基膜，取 5 根 20cm 长的中空纤维做成一个组件，具体操作步骤为 离根中空纤维固定到自制的固定盘上骤然后，将带有中空纤维的固定盘浸入浓度为 0.6% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 30min 后，在空气中凉干 10-24 小时；再次将固定盘浸入浓度为 0.6% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 30min 后，在空气中凉干 10-24 小时；将固定盘浸入浓度为 50%(wt%)的戊二醛溶液中，浸渍 10min 后，再浸入浓度为 0.1mol/l 的硫酸溶液中，浸渍 15min 后，在空气中凉干 10-48 小时；用水冲洗后，制得 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜，进行性能测试，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能如下：CO<sub>2</sub> 的渗透速率为  $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg)}$ ，选择系数  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=52$ 。

### 例 3

采用聚丙烯腈中空纤维膜作为基膜，取 5 根 20cm 长的中空纤维做成一个组件，具体操作步骤为：将五根中空纤维固定到自制的固定盘上，然后，将带有中空纤维的固定盘浸入浓度为 1% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 20min 后，在空气中凉干 10-24 小时；再次将固定盘浸入浓度为 0.5% (wt%) 的聚乙烯胺溶液中，浸渍 30min 后，在空气中凉干 10-24 小时；将固定盘浸入浓度为 50% (wt%) 的戊二醛溶液中，浸渍 15min 后，再浸入浓度为 0.1mol/l 的硫酸溶液中，浸渍 15min 后，在空气中凉干 10-48 小时；用水冲洗后，制得 CO<sub>2</sub> 气体分离复合膜，进行性能测试，膜对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离和渗透性能如下：CO<sub>2</sub> 的渗透速率为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg)}$ ，选择系数  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=59$ 。